



Hochschule **RheinMain**
University of Applied Sciences
Wiesbaden Rüsselsheim



Wiederverwendung und Recycling von Lithium-Ionen-Akkus

Eine Präsentation von Maro Atzorn, Clara Gey, Felix Leplow und Martin Piayda

19.06.2018

Gliederung

- Grundlagen – vom Element bis zum Lithium-Ionen-Akku (LIA)
- Weitere Nutzungsmöglichkeiten – „Second Life“ Anwendungen
- Am Ende des Lebenszyklus – neue und innovative Recyclingverfahren
- Die umweltfreundliche Alternative zum Verbrennungsmotor? Eine CO₂-Bilanz
- Ausblick
- Fazit

Das Element Lithium

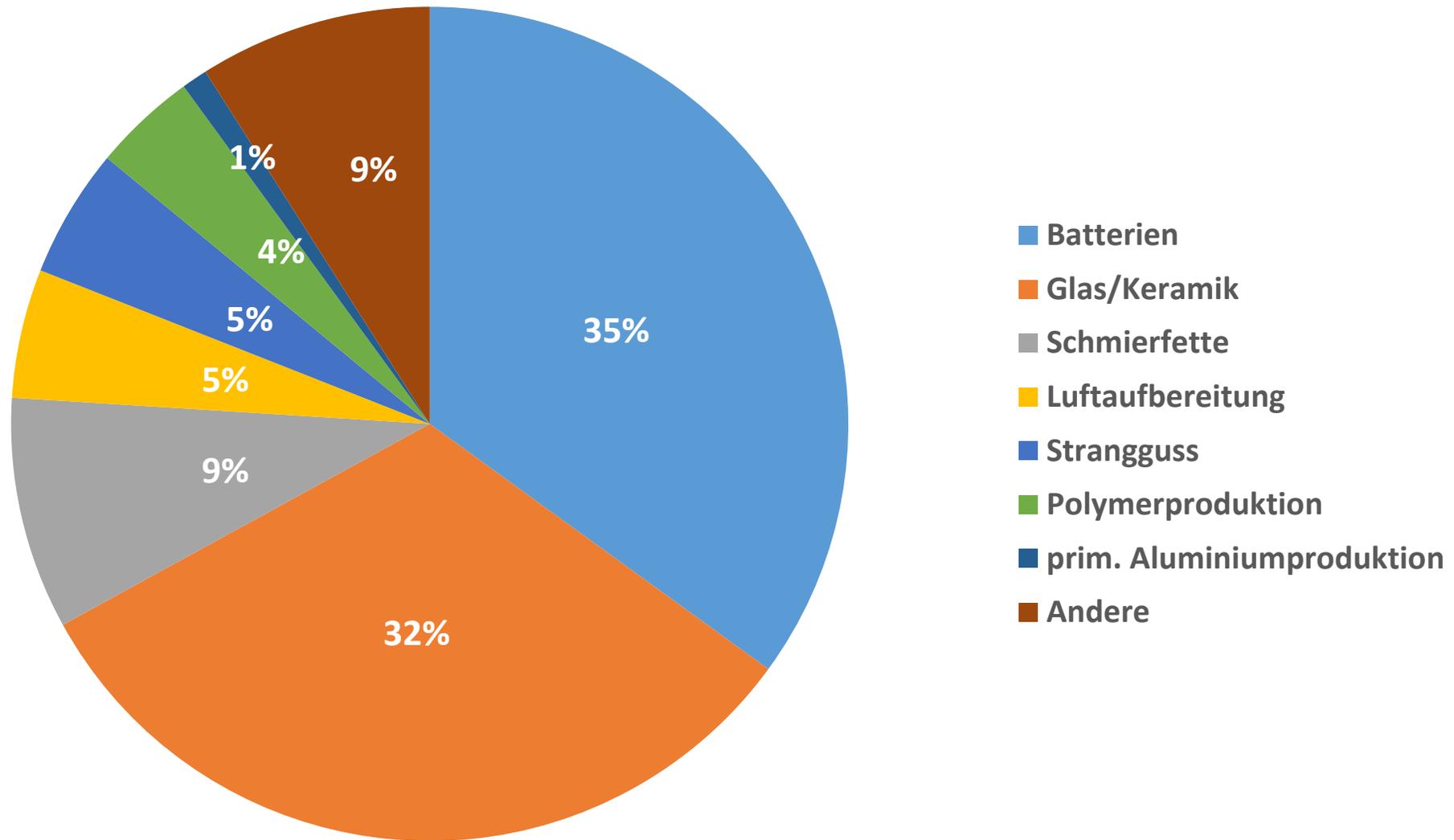
- lithos (griech.) = Stein
- Silberweißes, weiches Metall
- 1. Hauptgruppe (Alkalimetall mit Na, K, Rb, Cs, Fr)
- Dichte: $0,534 \text{ g/cm}^3$
- Standardreduktionspotential: $\varepsilon_0 = -3,045 \text{ V}$

-> Optimal für mobile chemische Energiespeicher



[1] Metallisches Lithium

Globaler Endverbrauchermarkt für Lithium 2015



[2] Anteil der weltweiten Verwendung von Lithium zur Herstellung von verschiedenen Produkten

World Lithium Reserves and Resources 2016

USGS Mineral Commodity Summaries 2016 (tons)

Total Reserves – 14M

Total Resources – 40.7M



Hauptproduzenten (2015):

- Portugal 300 t
- Zimbabwe 900 t
- China 2.200 t
- Argentinien 3.800 t
- Chile 11.700 t
- Australien 13.400 t

Marktsituation:

- Steigende Nachfrage nach Li für 2015: 5 %
- Preisanstieg 10-15 %

[3] Darstellung der weltweiten Ressourcen und Reserven von Lithium auf Basis der Daten des USGS Mineral Commodity Summaries Reportes im Jahr 2016 in Tonnen

Lithiumgewinnung

- Aus Salzlaken durch Aufkonzentrierung und Fällung mit NaCO_3
- Aus Hartgestein wie Petalit durch Rösten, Aufschließen mit H_2SO_4 und anschließender Fällung mit NaCO_3



[4] Lithiumabbau aus Salzlake in Bolivien



[5] Lithiumabbau aus Hartgestein in Australien

Umweltauswirkungen des Lithiumabbaus

Salzlaken:

- Verwendung von günstigem, toxischem PVC Material als Abdichtung
- Leckagen: Kontamination von Grundwasser und Umgebung
- Niederschlagsarme Regionen: in Chile wird z. B. 2/3 des Trinkwassers für die Lithiumproduktion verwendet
- Absinken des Grundwasserspiegels: Auswirkungen auf die dortigen Ökosysteme und Biodiversität
- Abbau von Hand: entstehende Li-Stäube haben Reizwirkung auf die Lungen von Menschen und Tieren
- Landschaftsveränderungen



[4] Lithiumabbau aus Salzlake in Bolivien

Umweltauswirkungen des Lithiumabbaus

Gestein:

- Hoher Energiebedarf für das Rösten
- Landschaftsveränderungen (ggf. Auswirkungen auf grundwassertragende Schichten)
- Verwendete Chemikalien meist toxisch (geschlossene Kreisläufe oder fachgerechte Entsorgung notwendig)

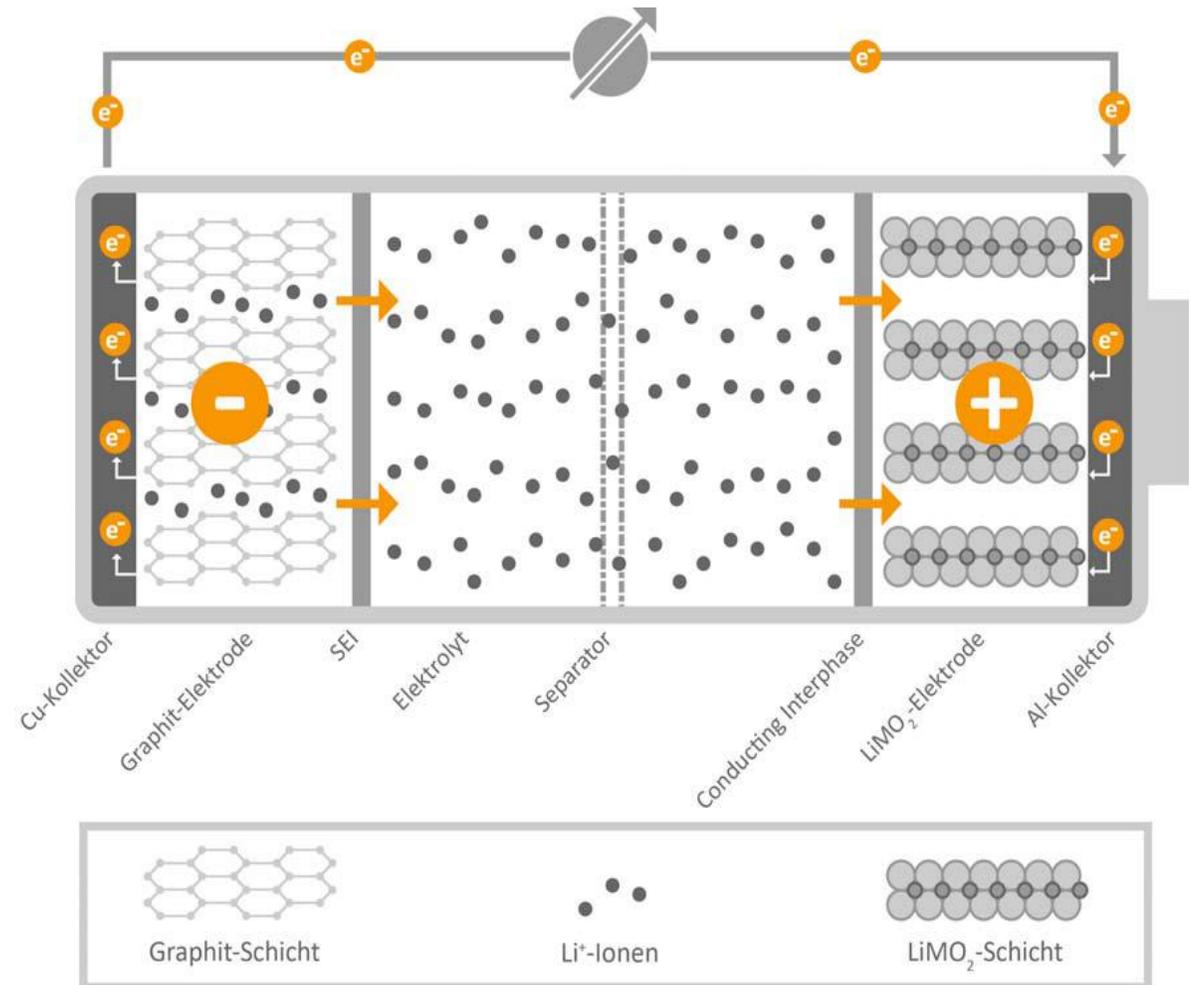


[5] Lithiumabbau aus Hartgestein in Australien

-> Umweltauswirkungen stark abhängig von den in den jeweiligen gesetzlichen Regelungen der Länder

Stand der Technik – Aufbau & Funktion LIA

- Anode (-): C, C/Sn, C/Si- Komposite & Legierungen
- Kathode (+): Lithiummetalloxid, meist aus Al, Ni, Co und Mn, alternativ auch Lithium-Eisen-Phosphat
- Elektrolytlösungen: Carbonate, Ester oder Ether
- Separator: Polymer-Membran, Keramik, Vliesstoffen oder Glasfasern
- Schichtbildung an den Elektroden: „Solid Electrolyte Interphase“ (SEI) an der Anode und „Conducting Interphase“ an der Kathode
- Batteriemanagementsystem zur Überwachung und Steuerung



Zusammensetzung von Batterien

Komponente	Prozentuale Masse [%]		
	HEV	PHEV	BEV
LiMn ₂ O ₄	27	28	33
Kohlenstoff	12	12	15
Bindemittel	2,1	2,1	2,5
Kupfer	13	15	11
Gehämmertes Aluminium	24	23	19
LiPF ₆	1,5	1,7	1,8
Ethylencarbonat	4,4	4,9	5,3
Dimethylcarbonat	4,4	4,9	5,3
Polypropylen	2	2,2	1,7
Polyethylen	0,26	0,4	0,29
Polyethylenterephthalat	2,2	1,7	1,2
Stahl	2,8	1,9	1,4
Therm. Isolierung	0,43	0,33	0,34
Glycol	2,3	1,3	1
Elekt. Teile	1,5	0,9	1,1

[7] Prozentuale Zusammensetzung von Batterien mit einer Lithium-Magnesium-Oxid Kathode für HEVs (hybrid electric vehicles), PHEVs (plug-in hybrid electric vehicles) und BEVs (battery electric vehicles)

Weitere kritische Bestandteile von LIAs

Mangan:

- Einfache Gewinnung, hohe Vorkommen, niedriger Bedarf
- Tage- & Untertagebau: Landschaftsveränderungen und Grundwasserbeeinflussung

Nickel:

- Konzentrierte, große Vorkommen, niedriger Bedarf
- Belastung von Oberflächengewässern und Grundwasser, Schwermetalle, großer Flächenbedarf

Kobalt:

- Wird meist mit Kupfer abgebaut, hoher Bedarf
- Hohe SO_2 Emissionen -> Saurer Regen, großer Flächenbedarf, Landschaftsveränderungen



[8] raffiniertes (99,99 %) Mangan



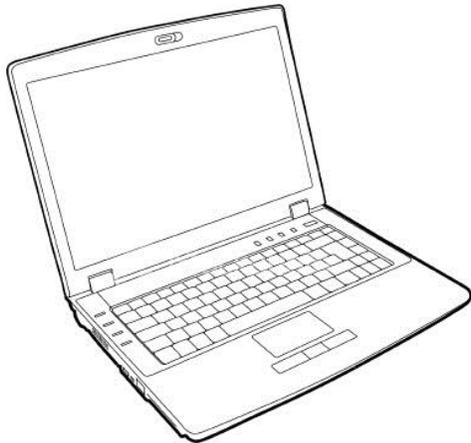
[9] raffiniertes (99,99 %) Nickel



[10] Elektrolytkobalt (99,9 %)

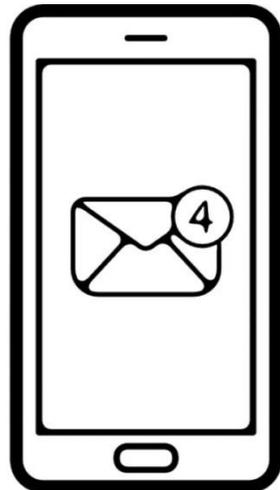
Technische Anwendungsgebiete

Laptops



[11]

Mobiltelefone



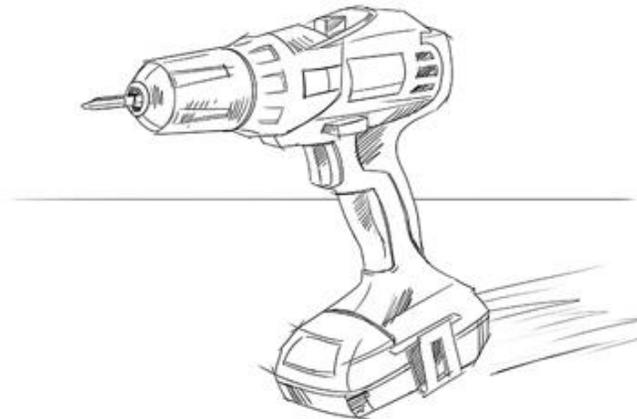
[12]

Elektromobilität



[14]

Werkzeugmaschinen



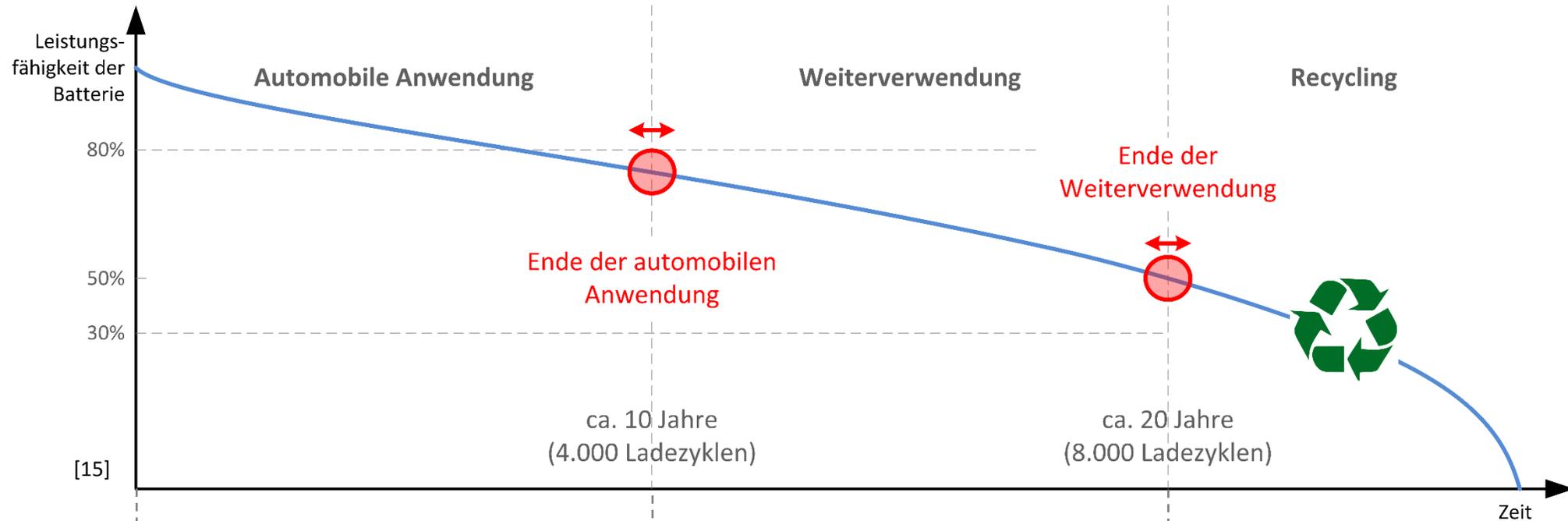
[13]

Einführung in Second Life-Konzepte

- Lithium-Ionen-Akkus sind **Kernelement der Elektromobilität**
→ aber: Einsatz nur bis **80 % Rest-Kapazität** möglich
- Einsatz ausgemusterter Lithium-Ionen-Akkus im **Second Life**
- Kombination mit **Energiespeichern** für Erneuerbare Energien

Einführung in Second Life-Konzepte

Batterie-Lebensdauer-Modell



Herstellung → First Life → Second Life → Recycling

Ablauf des Second Life

Fahrzeugbetrieb



Wieder-
aufbereitung



- ① Ausbau
- ② Zerlegung
- ③ Alterungszustand
- ④ Art des Second Life
- ⑤ Neu-Zusammensetzen

Recycling



Second Life



Second Life-Anwendungsgebiete

Kleine Anwendungen

- Laptops
- Hausroboter

Stationäre Energiespeicher

- Hausspeichersysteme
- industrielle Großspeicher
- Inselnetze
- Spitzenlastmanagement
- netzstabile Einspeisung

Elektrische Infrastruktur

- Primärregelleistung
- Notstromversorgungssysteme
- EF-Schnellladesäulen

Elektromobilität

- Hybrid-LKW
- Fahren
- Flurförderfahrzeuge

→ Je nach **State of Health**

→ **Kombination** mit neuen Zellen erzielt ideale Ergebnisse

Problemfelder im Second Life

Wiederaufbereitung

- Standardisierung der Bauweise
- Alterungsdetektierung
- Logistik

Anwendung

- Anwendungen mit zu hoher Leistungsanforderung
- Tiefe und aggressive Ladezyklen
- Nicht lineare Alterungserscheinungen

→ Bestimmen ökologischen und ökonomischen Nutzen

Stärken und Chancen durch SL-Konzepte

- Second Life-Anwendungen **technisch umsetzbar**
- **Ökologischer** und **ökonomischer** Nutzen ist vorhanden
- Ausblick:
 - mehr **Forschung** ist nötig
 - Schaffung einer **Rechtsgrundlage**
 - wachsender **Bedarf** und wachsende **Verfügbarkeit** von Lithium-Ionen-Akkus für Second Life-Anwendungen

Recycling von Lithium-Ionen-Akkus

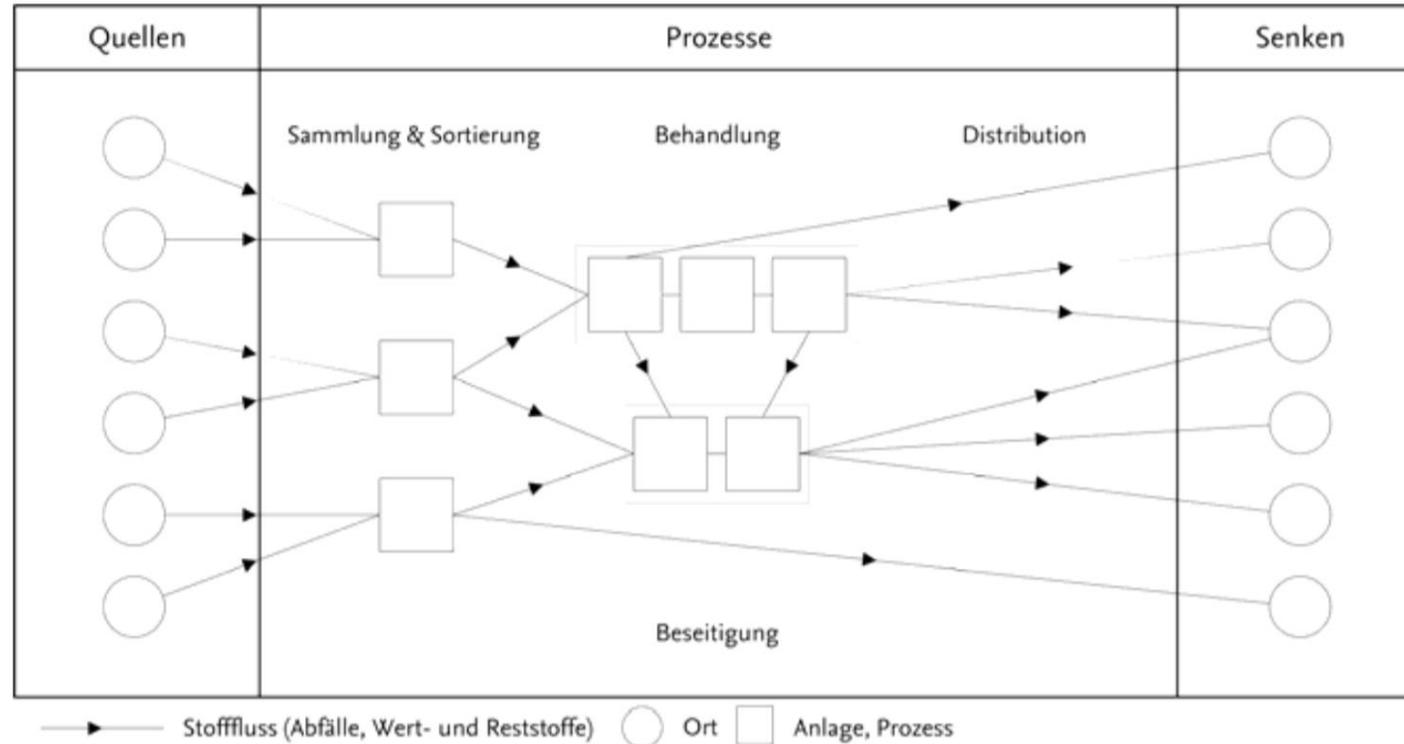
... nach dem Second Life:

möglichst **hohe Rückgewinnungsrate** der Rohstoffe!

Recycling von Lithium-Ionen-Akkus

- Stand der Technik:
 - **Demontage** – Gehäuse, Kabel, Elektronik-Bauteile
 - **Mechanische Aufbereitung** – Kupfer, Aluminium
 - **Pyrometallurgischer Prozess** – Kobalt, Nickel
 - **Hydrometallurgischer Prozess** – Lithium

Struktur eines Recyclingnetzwerkes



[17]

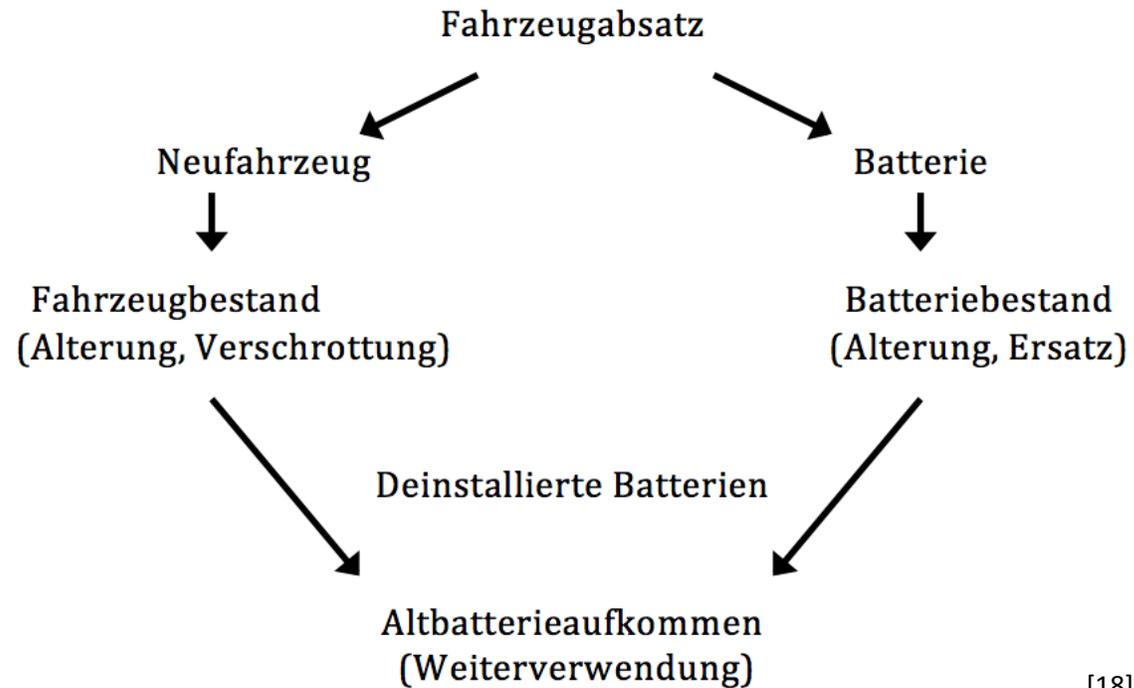
→ ähnlicher **Ablauf** bei allen Verfahrensansätzen

Recycling-Verfahrensansätze

- **Umicore:** Pyro-, hydrometallurgischer Prozess, Lithium geht verloren
- **Retriev Technologies:** Mechanischer, hydrometallurgischer Prozess, Gewinnung von Lithiumcarbonat
- **EcoBatRec:** Mechanischer, hydrometallurgischer Prozess, Gewinnung von Lithiumoxid
- **LithoRec:** Mechanischer, hydrometallurgischer Prozess, Gewinnung von 85-95 % des Lithiums

Altbatterieaufkommen

Wann wird Recycling **wirtschaftlich**?



[18]

Altbatterieaufkommen

dafür Betrachtung **verschiedener Szenarien:**

- **Pessimistisch** – bis 2035 in Deutschland 22.500 t/a
- **Politisch** – bis 2035 in Deutschland 150.000 t/a
- **Realistisch** – bis 2035 in Deutschland 29.000 t/a

Gewinnschwellen für Recycling

anhand des LithoRec-Verfahrens

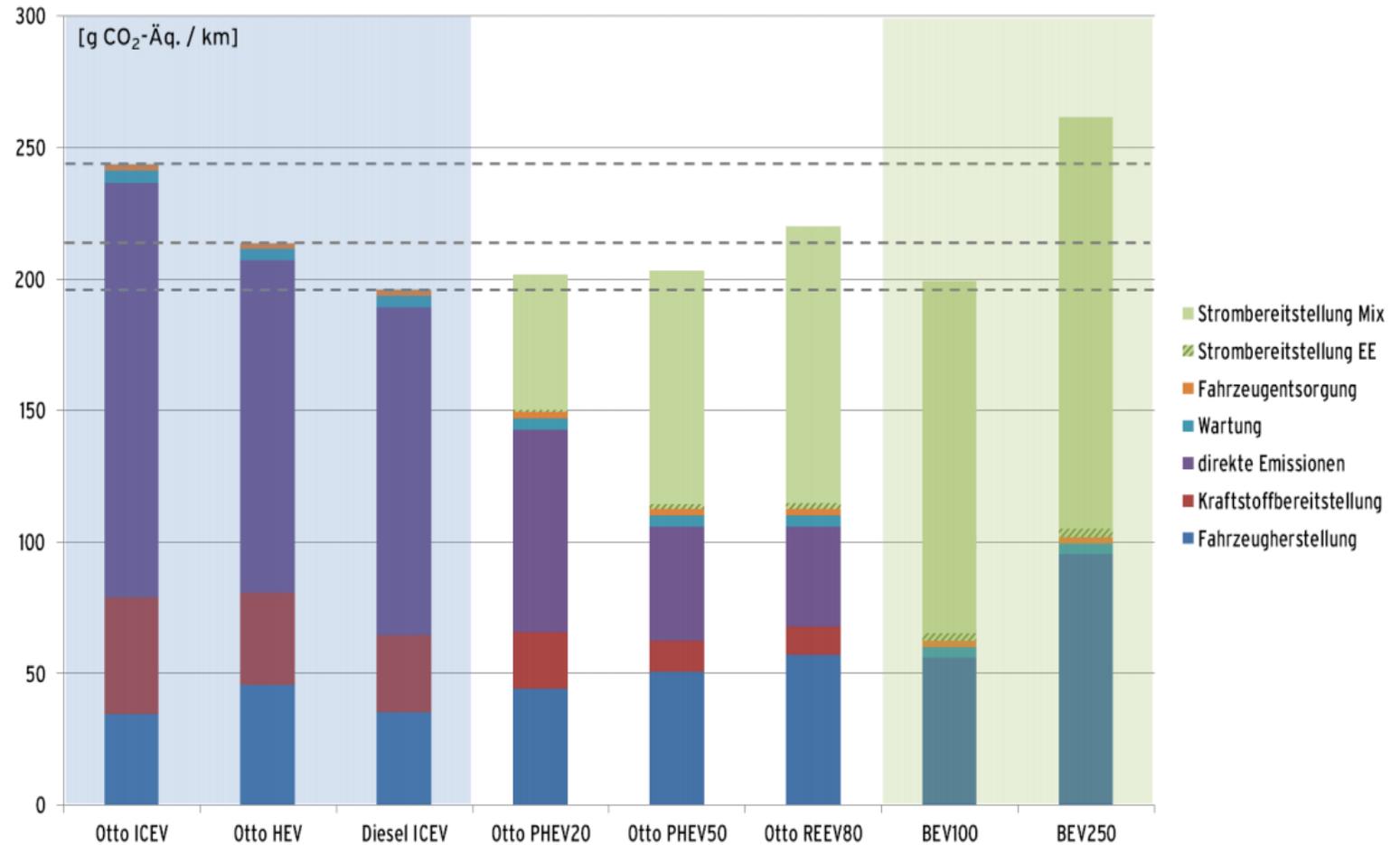
- Bereits wirtschaftlich ab einem **Altbatterieaufkommen von 4.500 t/a**
- Dezentrale Sammlung – Zentrale Aufbereitung
- Entscheidend: Entwicklung der Marktpreise für Rohstoffe und Einsatzstoffe für das Recycling
- Demontagevorgänge
- Stoffliche Zusammensetzung und damit Optimierung des Prozesses

Kriterien für wirtschaftliches Recycling

- Rahmenbedingungen: stoffliche Zusammensetzung der Batterien, gesetzliche Regelungen
- Recyclingnetzwerk: Entkopplungspunkte nutzen, zeitliche Einführung von unterschiedlichen Technologien abschätzen
- Entwicklung der Rohstoffkosten und Wertstoff Erlöse
- Volkswirtschaftliche Bedeutung

Die umweltfreundliche Alternative zum Verbrennungsmotor? Eine CO₂-Bilanz

- Vergleich aller THG-Effekte wichtig:
→ Herstellung, direkte Emissionen, Strombereitstellung
- Derzeit hohe THG-Emissionen durch dt. Strommix



[19] Treibhausgasemissionen der betrachteten Fahrzeugkonzepte unter heute durchschnittlichen Bedingungen in Deutschland.

Die umweltfreundliche Alternative zum Verbrennungsmotor? Eine CO₂-Bilanz

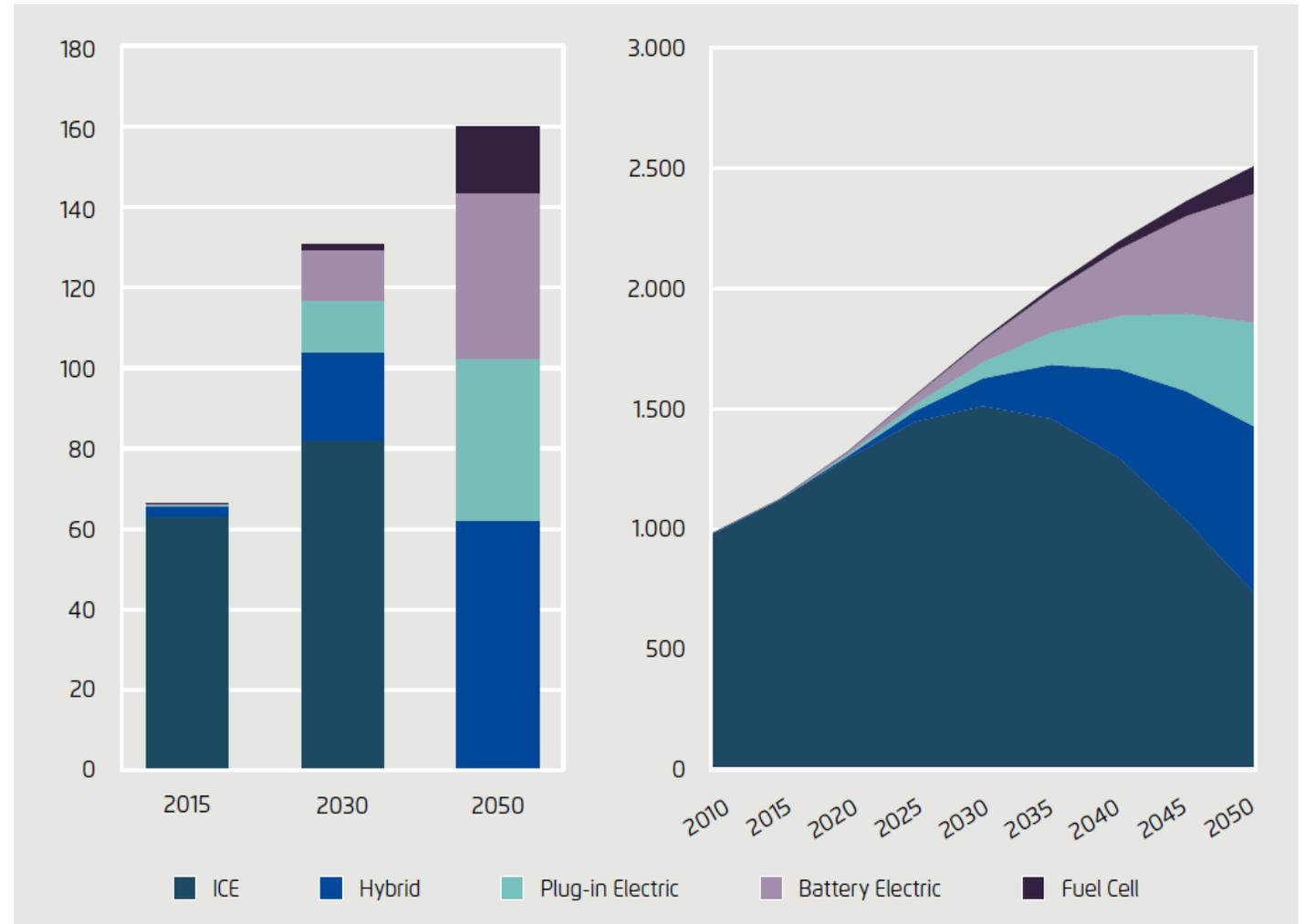
- Gewinnung von Metallen und Kunststoffen durch Recycling möglich
- **EcoBatRec** und **LithoRec** mit CO₂-Einsparpotentialen
- Durchschnittliche Einsparung pro Batterie zwischen 556 kg CO₂-eq und 696 kg CO₂-eq
- Derzeitige Einsparung von **1,5 %** gegenüber der Gesamtbilanz möglich
 - Verbesserung durch Stromerzeugung, Second Life und Recycling zu erwarten

Zeitlicher Ausblick

- Reserven und Ressourcen von **Grafit, Lithium, Mangan und Nickel** ausreichend
- **Kobalt** durch geringe Reserven mit starker Auswirkung auf die Wirtschaft
- Einsatz der Rohstoffe durch **Sekundärförderung** möglich
- Große Relevanz zur Einhaltung des **2-Grad-Ziels**

Zeitlicher Ausblick

- Global derzeit nur geringe Anzahl an E-Fahrzeugen
- Vertrieb von Verbrennungsmotoren mit deutlichem Rückgang
- Große Relevanz zur Einhaltung des **2-Grad-Ziels**



[20] : Jährliche Verkäufe (links) und Bestand (rechts) von Pkws nach dem 2DS-Szenario

Fazit

- Rohstoffe bieten hervorragende Eigenschaften zur Energiespeicherung
 - Umweltauswirkungen im Abbau, sowie Kobalt als „**Konfliktmaterial**“ ist kritisch
- **Second Life-Anwendungsfelder** junges und wichtig werdendes Thema
 - Verbesserung der Wiederaufbereitung und Anwendung erforderlich

Fazit

- **Recyclingverfahren** im Aufbau und in der Entwicklung
 - Unterstützung durch Fahrzeughersteller
- **Wirtschaftlichkeit** der Verfahren nur schwer abschätzbar
 - Infrastruktur noch ausbaufähig, Rohstofferschließung noch nicht ausreichend gewährleistet
- **Potential der Senkung von THG-Emissionen** gering, aber vorhanden
- Alle **Stakeholder** (Politik, Industrie, Forschung) sollten gemeinsam an einer Lösung arbeiten!

Quellen

- [1] <https://www.arenas.com/block/404074>
- [2] selbst erstellte Grafik auf Basis der Daten der *Mineral Commodity Summaries 2016* der U.S. Geological Survey
- [3] <https://www.linkedin.com/pulse/energy-storage-innovation-lithium-resources-nirvana-julian-mcdowell>
- [4] <http://www.lithiummine.com/lithium-mining-in-bolivia>
- [5] <http://www.lithiummine.com/lithium-mining-in-australia>
- [6] Rahimzei, E., Sann, K., & Vogel, M. (2015). *Kompendium: Li-Ionen-Batterien. Grundlagen, Bewertungskriterien, Gesetze und Normen*. Frankfurt am Main: VDE Verband der Elektrotechnik
- [7] Dunn, J., Gaines, L., Barnes, M., Sullivan, J., & Wang, M. (2012). *Material and Energy Flows in the Materials - Production, Assembly, and End-of-Life Stages of the Automotive Lithium-Ion Battery Life Cycle*. Argonne, Illinois: Argonne National Laboratory, Chicago.
- [8] Von Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendejew.de) - Eigenes Werk, FAL, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11930318>
- [9] Von Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendejew.de) - Eigenes Werk, FAL, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11536245>
- [10] Von Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendejew.de) - Eigenes Werk, FAL, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11530303>

Quellen

- [11] <http://www.hit-karlsruhe.de/hit-info/info-SS08/CamTracker/vorteilnachteil.html> (aufgerufen am 21.03.2018)
- [12] https://de.freepik.com/freie-ikonen/e-mails-symbol-auf-handy-display-mit-4-neuen-nachrichten_734410.htm (aufgerufen am 21.03.2018)
- [13] <https://100-jahre.zvei.org/innovationen/akkuschrauber/> (aufgerufen am 21.03.2018)
- [14] http://www.stromtankstellen.eu/speicher_elektroautos.html (aufgerufen am 21.03.2018)
- [15] <http://www.eol-is.de/projekt> (aufgerufen am 10.02.2018)
- [16] frei nach: Fischhaber, S., Regett, A., Schuster, S. F., & Hesse, H. (2016). *Studie: Second-Life-Konzepte für Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen. Analyse von Nachnutzungsanwendungen, ökonomischen und ökologischen Potenzialen.* Frankfurt am Main: Begleit- und Wirkungsforschung Schaufenster Elektromobilität (BuW).
- [17] Hoyer, C. (2015) *Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen Batterien aus Elektrofahrzeugen in Deutschland* (S. 57, Abbildung 2.13) Springer Gabler.
- [18] frei nach: Kwade, A., & Bärwaldt, G. (2012) *Recycling von Lithium-Ionen-Batterien* (S. 10, Abbildung A-1) Universität Braunschweig. Niedersächsisches Forschungszentrum Fahrzeugtechnik.
- [19] Buchert, M., & Jürgen, S. (14. Dezember 2016). *Aktualisierte Ökobilanzen zum Recyclingverfahren LithoRec II für Lithium-Ionen-Batterien.* Darmstadt: Öko-Institut e.V. Abgerufen am 02. März 2018 von <https://www.erneuerbar-mobil.de/sites/default/files/2017-01/LithoRec%20II-LCA-Update%202016.pdf>

Quellen

[20] Buchert, M., & Sutter, J. (14. Dezember 2016). *Aktualisierte Ökobilanzen zum Recyclingverfahren EcoBatRec für Lithium-Ionen-Batterien*. Darmstadt: Öko-Institut e.V. Abgerufen am 02. März 2018 von <http://erneuerbar-mobil.de/sites/default/files/2017-01/EcoBatRec-LCA-Update%202016.pdf>

[21] Helms, H., Jöhrens, J., Kämper, C., Giegrich, J., Liebich, A., Vogt, R., & Lamprecht, U. (2016). *Weiterentwicklung und vertiefte Analyse der Umweltbilanz von Elektrofahrzeugen*. (Umweltbundesamt, Hrsg.) Abgerufen am 28. Februar 2018 von www.umweltbundesamt.de:
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_27_2016_umweltbilanz_von_elektrofahrzeugen.pdf

[22] Buchert, M., Degreif, S., & Dolega, P. (Oktober 2017). *Strategien für die nachhaltige Rohstoffversorgung der Elektromobilität. Synthesepapier zum Rohstoffbedarf für Batterien und Brennstoffzellen*. Abgerufen am 30. Januar 2018 von www.agora-verkehrswende.de: https://www.agora-verkehrswende.de/fileadmin/Projekte/2017/Nachhaltige_Rohstoffversorgung_Elektromobilitaet/Agora_Verkehrswende_Synthesepapier_WEB.pdf

Quellen

[23] Hoyer, C. (2015). Recyclingprozesse für Lithium-Ionen-Batterien. In C. Hoyer, *Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen in Deutschland* (S. 55 ff.). Braunschweig: Springer-Verlag. Abgerufen am 09. März 2018

Icha, P., & Kuhs, G. (2017). *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 – 2016*. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt.

[24] M. Buchert, J. S. (14. Dezember 2016). *Aktualisierte Ökobilanzen zum Recyclingverfahren LithoRec II für Lithium-Ionen-Batterien (Stand 09/2016)*. (Ö.-I. e.V., Hrsg.) Abgerufen am 02. März 2018 von [www.erneuerbar-mobil.de: http://erneuerbar-mobil.de/sites/default/files/2017-01/LithoRec%20II-LCA-Update%202016.pdf](http://erneuerbar-mobil.de/sites/default/files/2017-01/LithoRec%20II-LCA-Update%202016.pdf)

[25] Statistisches Bundesamt. (21. Dezember 2017). www.destatis.de. Abgerufen am 28. Februar 2018 von <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/Energie/Erzeugung/Tabellen/Bruttostromerzeugung.html>